EXERCICE N°1

On se propose d'étudier la cinétique de la transformation lente de décomposition de l'eau oxygénée par les ions iodure en présence d'acide sulfurique, transformation considérée comme totale. L'équation de la réaction qui modélise la transformation d'oxydoréduction s'écrit : $H_2O_2 + 2\,I^- + 2\,H_3O^+ \rightarrow I_2 + 4\,H_2O$

A la date t = 0 s, on mélange 20,0 mL d'une solution d'iodure de potassium de concentration 0,10 mol·L^{-1}. Par une certaine méthode, on détermine la concentration en diiode $[I_2]$ formé et on obtient :

t/s	0	126	434	682	930	1178	1420	∞
$[I_2]$/mmol·L^{-1}	0	1,74	4,06	5,16	5,84	6,26	6,53	

1°) Le mélange initial est il stœchiométrique ?

2°)En déduire la valeur théorique de diiode lorsque la réaction est terminée.

3°) Tracer la courbe $[I_2] = f(t)$ en choisisssant une échelle convenable

4°) Déterminer la composition du mélange initial a t = 300s

5°) Déterminer la vitesse instantanée de formation du diiode a t= 0s et t=682s.

6°) Comment varie la vitesse de réaction ? Justifier votre réponse.

7°) Donner la définition du temps de réaction puis la déterminer.

EXERCICE N°2

Oxydation des ions iodure

Les ions iodure I^- s'oxydent par les ions peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$ selon une réaction lente et totale représentée par l'équation suivante :

$$2I^- + S_2O_8^{2-} \rightarrow I_2 + 2SO_4^{2-}$$

À l'instant t = 0, on réalise un mélange S à partir d'un volume V_1 = 10 mL d'une solution d'iodure de potassium de concentration C_1 = 0,50 mol.L^{-1} et d'un volume V_2 = 10 mL d'une solution de peroxodisulfate de sodium de concentration $C_2 = 5{,}0.10^{-3}$ mol.L^{-1}.

1- <u>Étude du mélange réactionnel</u>

1.1- Déterminer le réactif limitant dans le mélange S.

1.2- Dresser un tableau représentant les quantités de matière des constituants de S à l'état initial et à l'état final.

2- <u>Cinétique de cette réaction</u>

Le suivi cinétique de la formation du diiode dans le mélange (S), par une méthode physique appropriée, a permis de mesurer la quantité de I_2 formé, n (I_2), en fonction du temps t selon le tableau suivant :

$n(I_2)(10^{-6}$mol)	4,80	8,00	13,6	18,6	22,8	30,0	34,8	38,6	43,6	….	46,5
t (min)	1	2	4	6	8	12	16	20	30	…..	60

2.1-Tracer la courbe représentant la variation de n (I_2) en fonction du temps dans l'intervalle : 0 – 30 min.
Prendre les échelles suivantes : 1cm pour 2 min en abscisses et 1cm pour $4x10^{-6}$ mol en ordonnées.

2.2-Déterminer :

2.2.1- la vitesse de cette réaction à t = 16 min.

2.2.2- le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

3- <u>Dosage du diiode formé après 60 minutes</u>

On veut vérifier, par un dosage, la quantité de matière de I_2 donnée dans le tableau de la partie **2** à la date t = 60 min. Pour cela, on procède de la façon suivante :

- On introduit, à t = 60 min, un volume V = 5,0 mL du mélange réactionnel S dans un bécher contenant de l'eau glacée.
- On dose le diiode présent dans le volume V par une solution de thiosulfate de sodium ($2Na^+ + S_2O_3^{2-}$) de concentration C' = $2{,}0.10^{-3}$ mol.L^{-1}, en présence d'empois d'amidon.

L'équation de cette réaction de dosage est :

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

Le volume de la solution de thiosulfate ajouté pour atteindre l'équivalence est $V'_E = 11,6$ mL.

3.1- Indiquer les facteurs cinétiques mis en jeu lorsqu'on verse le volume V dans l'eau glacée. Déduire le but de cette opération.

3.2- Noter la variation de couleur observée dans le bécher à l'équivalence.

3.3- Retrouver la valeur de n (I_2) donnée dans le tableau de la partie **2** à t = 60 min.

EXERCICE N°3 I- Décomposition de l'eau de Javel

L'eau de Javel est une solution aqueuse contenant les ions suivants : hypochlorite ClO^-, chlorure Cl^- et sodium Na^+. Elle est très utilisée pour son pouvoir désinfectant dû au caractère oxydant des ions hypochlorite.

L'eau de Javel se décompose très lentement selon la réaction dont l'équation est :

$$2\ ClO^-_{(aq)} \rightarrow 2\ Cl^-_{(aq)} + O_{2\,(g)}.$$

Cette réaction peut être accélérée par la lumière ou par l'utilisation d'un catalyseur à base de cobalt, tel que le chlorure de cobalt (II) ($CoCl_2$).

Donnée : - Prendre le volume molaire d'un gaz : $V_m = 24$ L.mol^{-1}.

Pour étudier la cinétique de la réaction de décomposition d'une eau de Javel, on mesure le volume de dioxygène produit à partir de l'instant où l'on introduit les ions cobalt Co^{2+} dans un volume V = 110 mL d'une solution d'eau de Javel notée (S).

On en déduit la concentration des ions ClO^- restant dans la solution (S) à tout instant t. Les résultats sont groupés dans le tableau suivant :

t (s)	0	30	60	90	120	150	180	210	240	300
$[ClO^-]$ mol.L^{-1}	0,24	0,20	0,17	0,14	0,12	0,10	0,080	0,060	0,046	0,026

1- Tracer, sur un papier millimétré, la courbe représentant la variation de $[ClO^-]$ en fonction du temps. Prendre les échelles suivantes :
abscisses : 1 cm pour 30 s ; ordonnées : 1 cm pour 0,02 mol.L^{-1}.

2- Déterminer la vitesse de disparition de ClO^- à la date t = 210 s

3- Sachant que la vitesse de disparition de ClO^-, à la date t = 0, est $1,6\text{x}10^{-3}$mol.L^{-1}.s^{-1}, identifier le facteur cinétique responsable de la variation de cette vitesse au cours du temps.

4- Déterminer, graphiquement, le temps de demi-réaction $t_{½}$.

5-

a) Montrer que la concentration des ions hypochlorite $[ClO^-]_t$, en mol.L^{-1}, et le volume de dioxygène V $(O_2)_t$, en mL, à un instant t, sont liés par la relation suivante : $[ClO^-]_t = 0,24 - 7,57\text{x}10^{-4}\text{xV}(O_2)_t$.

b) Identifier les espèces chimiques présentes dans la solution (S) pour un volume $V(O_2) = 317$ mL.

EXERCICE N°4

L'étiquette d'une boîte de médicament utilisé pour traiter l'anémie par carence de fer, indique qu'un comprimé contient 160 mg d'élément fer sous forme d'ions fer (II). Pour vérifier cette indication, on dissout un comprimé dece médicament dans de l'eau et on y ajoute, en excès, une solution de permanganate de potassium et un peu d'acide sulfurique concentré. On obtient ainsi une solution S de volume V = 200 mL. Avec cette solution onremplit une série de tubes qu'on scelle et qu'on maintient à une température constante égale à 37°C. Dans chaque tube il se produit une réaction d'équation-bilan :

$$MnO_4^- + 5\ Fe^{2+} + 8\ H_3O^+ \rightarrow 5\ Fe^{3+} + Mn^{2+} + 12\ H_2O.$$

A des dates données, on dose les ions manganèse formés dans ces tubes. On obtient alors le tableau suivant :

t(min)	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22
$[M_n^{2+}]$ (10^{-3} mol.L^{-1})	0,00	0,99	1,53	1,98	2,25	2,46	2,61	2,67	2,76	2,82	2,82	2,82

1.1 Préciser le rôle de l'acide sulfurique concentré ajouté au contenu de chaque tube. (0,25 pt)

1.2 Tracer la courbe représentant les variations de la concentration des ions manganèse au cours du temps (courbe à rendre avec la copie). Echelle : 1 cm →2 min et 1 cm →0,3.10-3 mol L^{-1}. (0,75 pt)

1.3 Déterminer, graphiquement, les valeurs de la vitesse instantanée de formation des ions manganèse aux dates $t_1 = 9$ min et $t_2 = 19$ min. (0,75 pt)

1.4 Etablir la relation entre les vitesses instantanées de formation des ions manganèse et de disparition des ions fer (II). En déduire les vitesses de disparition des ions fer (II) aux dates $t_1 = 9$ min et $t_2 = 19$ min. (01,25 pt)

1.5 Calculer la concentration initiale des ions fer (II) dans la solution S. En déduire la masse de fer dans uncomprimé du médicament considéré. (0,75 pt)
A votre avis l'indication de l'étiquette de la boîte du médicament est-elle correcte ? (0,25 pt)
On donne : masse molaire atomique : M(Fe) = 56 g.mol^{-1} (BAC 2012)

EXERCICE N°5

Au laboratoire, on se propose d'étudier la cinétique de la réaction de saponification du benzoate de 1-méthyl éthyle de formule semi-développée C6H5–CO2–CH(CH3)2 par l'hydroxyde de sodium. Pour cela, à une date prise comme origine des temps t = 0, on mélange 100 mL d'une solution de benzoate de 1-méthyl éthyle de concentration égale à 0,1 mol.L-1 et 100 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration égale à 0,1 mol L-1. Le mélange est maintenu à 50°C, sous agitation pe rmanente. On prélève à différentes dates t, un volume v = 10 mL de ce mélange. Chaque prélèvement est aussitôt versé dans un erlenmeyer contenant de l'eau glacée et on dose la quantité d'hydroxyde de sodium restante à l'aide d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique de concentration Ca = 2.10-2 mol.L-1, l'indicateur coloré étant le bleu de bromothymol.

2.1Montrer que la concentration initiale $[HO^-]_0$ des ions HO^- dans le mélange est de 5.10^{-2} mol. L^{-1}(0,25 pt)

2.2 Ecrire l'équation-bilan de la réaction chimique support du dosage. Préciser la couleur de la solution obtenue à l'équivalence. (0,50 pt)

2.3 Ecrire l'équation-bilan de la réaction entre le benzoate de 1- méthyl éthyle et l'hydroxyde de sodium, et préciser ses caractéristiques. (0,50 pt)

2.4 Les résultats du dosage sont regroupés dans le tableau suivant, Va étant le volume d'acide versé à l'équivalence du dosage d'un prélèvement et C la concentration de l'alcool formé.

t (min)	0	4	8	12	16	20	24	28	32	36	40
Va (mL)		22,0	19,8	18,0	16,5	15,0	13,8	12,8	12,0	11,5	11,0
C (10^{-3}mol/L)	0										

2.4.1 Montrer que la concentration de l'alcool dans le prélèvement est donnée par l'expression :

$$C = [HO^-]_0 - \frac{CaVa}{v}.$$

1 cm pour 4 min ; 2 cm pour 4.10^{-3} mol. L^{-1}. (01 pt)

2.4.3 Définir la vitesse volumique instantanée de formation de l'alcool et déterminer sa valeur à t_1 = 4 min et à t_2 = 32 min. Justifier l'évolution constatée pour cette vitesse. (0,75 pt)

2.4.4 On reprend la même étude à 30°C, les valeurs du volume Va mesurées pour les mêmes dates sont-elles plus grandes ou plus petites qu'à 50°C ? Justifier la réponse. (0,50 pt)

EXERCICE N°2

On plonge une quantité m = 6,5 g de zinc dans un volume V = 500 mL d'une solution de diiode de concentration molaire C = 3,4x10-3 mol.L-1

On maintient une agitation constante. Le zinc appartient au couple Zn2+ / Zn et le diiode au couple I2/ I-

Donnée : M(Zn) =65g mol-1

1°) Ecrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction qui se produit quand on met en présence la lame de zinc et le diiode. Qu'appelle-t-on « oxydant » ? Identifier l'oxydant parmi les réactifs

2°) Montrer le zinc est le réactif en excès.

3°) On désigne par x le nombre de mol de I2 qui disparait à l'instant t. Montrer que la concentration restante de I_2 s'écrit : $C_R = C - x/V$

4°) Le tableau donne les valeurs de x, en fonction du temps :

t (min)	0	2	4	6	8	10	12	14	16
x (mmol)	0	0,50	0,80	1,05	1,2	1,35	1,45	1,50	1,55
C_R (mmol /L)									

Compléter le tableau et tracer la courbe CR = f (t)

5°) Déterminer la vitesse volumique de disparition de I_2 à la date t = 6 min.

6°). Comment varie cette vitesse au cours du temps (justifier)?

7°) Donner une interprétation microscopique de cette évolution.

8°). Définir le temps de demi-réaction. Déterminer graphiquement sa valeur.

9°). Comment évoluent le temps de demi-réaction si on augmente la température du milieu réactionnel ? Représenter l'allure de la courbe $C_R = f(t)$ sur le graphique réalisée en 4°). pour cette situation

JOOBPC GSA